

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-149985

(43)Date of publication of application : 30.05.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 10-318644

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 10.11.1998

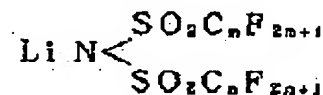
(72)Inventor : YASUKAWA SHIGEKI
OU KENMEI

(54) ELECTROLYTIC SOLUTION FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To restrain the consumption of an active material due to the reaction with lithium and the dendrite-like deposition of lithium by dissolving an organic acid lithium salt in a mixed solvent comprising specific ratios of phosphoric ester, cycloalkanes having an oxygen atom in the ring, and carbonic ester.

SOLUTION: An organic acid lithium salt expressed by the formula (m, n=1-4) is dissolved in a solvent comprising 15-60 vol.% of phosphoric ester, 5-30 vol.% of cycloalkanes and 10-80 vol.% of carbonic ester. The concentration of the organic acid lithium salt in an electrolytic solution is preferably 0.5-1.5mol/L. Because the electrolytic solution does not react with lithium, it can keep the cycle efficiency of lithium high and has a self-extinguishing property. A trimethyl phosphoric acid, phosphoric ethylene methyl or the like is used for the phosphoric ester, tetrahydropyran, 1,3-dioxane, 7-oxabicycloheptane or the like is used for the cycloalkane, and diethyl carbonate, propylene carbonate or the like is used for the carbonic ester.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-149985

(P2000-149985A)

(43) 公開日 平成12年5月30日 (2000.5.30)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターム(参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平10-318644

(22) 出願日

平成10年11月10日 (1998. 11. 10)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 安川 栄起

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 王 献明

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AJ12 AK03 AL12

AM02 AM03 AM07 BJ03 HJ02

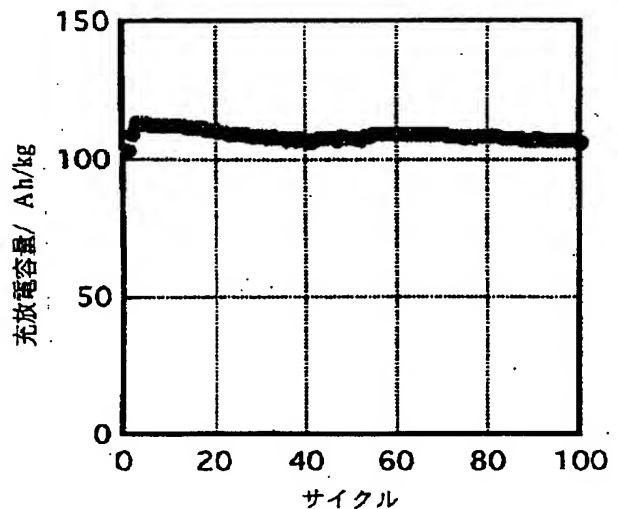
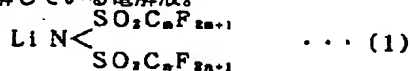
HJ07 HJ10

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電解液及びこれを用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 負極活物質としてのリチウム金属又はリチウム合金と組合せてリチウム二次電池を構成したときに、リチウムサイクル効率が高く、かつ大きな充放電容量を有する安全なリチウム二次電池を与える電解液を提供する。

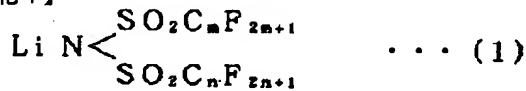
【解決手段】 15～60容量%のリン酸エステル、5～30容量%の環中に酸素原子を有しているシクロアルカン類、及び10～80容量%の炭酸エステルから成る混合溶媒中に、下記式(1)で示される有機酸リチウム塩が溶解している電解液。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 15～60容量%のリン酸エステル、5～30容量%の環中に酸素原子を有しているシクロアルカン類、及び10～80容量%の炭酸エステルから成る混合溶媒中に、一般式(1)で示される有機酸リチウム塩が溶解していることを特徴とするリチウム二次電池用電解液。

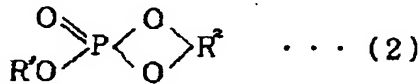
【化1】



(式中、m及びnは、それぞれ独立して、1～4の整数を示す)

【請求項2】 リン酸エステルが、リン酸トリメチル及び一般式(2)で示される環状リン酸エステルより成る群から選ばれたものであることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用電解液。

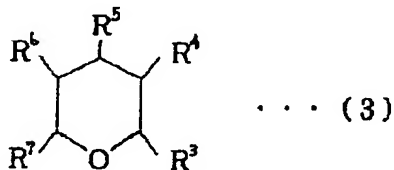
【化2】



(式中、R¹は炭素数1～4のアルキル基を示し、R²は炭素数2～8のアルキレン基を示す)

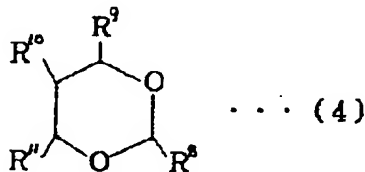
【請求項3】 環中に酸素原子を有しているシクロアルカン類が、一般式(3)ないし一般式(5)で示されるものから成る群から選ばれたものであることを特徴とする請求項1又は2記載のリチウム二次電池用電解液。

【化3】



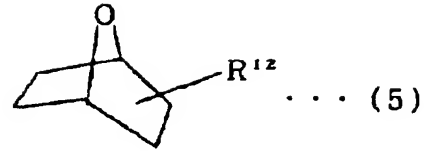
(式中、R³～R⁷は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す)

【化4】



(式中、R⁸～R¹¹は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す)

【化5】



(式中、R¹²は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す)

【請求項4】 炭酸エステルが、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジ-n-プロピル、炭酸ジイソプロピル、炭酸メチルエチル、炭酸メチル-n-プロピル、炭酸メチル-イソプロピル、炭酸エチル-n-プロピル、炭酸エチル-イソプロピル及び炭酸-n-プロピル-イソプロピルよりなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項5】 リン酸エステル、環中に酸素原子を有しているシクロアルカン類、及び炭酸エステルが、混合溶媒の少くとも70容量%を占めることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項6】 電解液中に溶解している有機酸リチウム塩の濃度が0.5～1.5モル/リットルであることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項7】 リチウム金属又はリチウム合金から成る負極と、リチウムを吸蔵・放出可能な化合物よりなる正極と、請求項1ないし6のいずれかに記載の電解液とから成ることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電気化学安定性、熱安定性及び安全性に優れたリチウム二次電池用電解液に関するものである。本発明に係る電解液は難燃性(自己消火性)なので、リチウム金属又はリチウム合金を負極とするリチウム二次電池に用いるのに好適である。

【0002】

【従来の技術】黒鉛などの炭素材料を負極活物質とし、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄などのリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池が、4V級の高い電圧と高エネルギー密度を有する小型の二次電池として急速に普及しつつある。リチウム金属は、上記の炭素材料に比べて、単位重量及び単位体積当りの理論エネルギー密度が大きな負極活物質なので、リチウム金属を負極活物質とするリチウム二次電池の実用化が期待されている。

【0003】

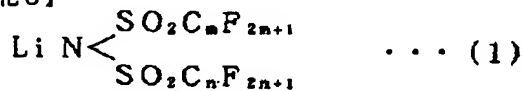
【発明が解決しようとする課題】しかしリチウムを負極活物質とするリチウム二次電池には、活性なリチウム金属と電解液との反応による活物質の消耗、及び充放電を反復していると、析出するリチウムがデンドライト状に

発達するなどの問題が残されている。また、従来提案されている電解液は可燃性なので、電池内部の圧力上昇や電池の破損などにより電解液が漏洩した場合、引火燃焼する危険性がある。従って本発明は、リチウム金属との反応による活物質の消耗や、充放電に際してリチウムがデンドライト状に析出するのを最小限に抑制することができ、かつ難燃性であるリチウム二次電池用の電解液を提供せんとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、15～60容量%のリン酸エステル、5～30容量%の環中に酸素原子を有しているシクロアルカン類、及び10～80容量%の炭酸エステルから成る混合溶媒中に、一般式(1)で示される有機酸リチウム塩を溶解させることにより、リチウム充放電効率及びサイクル特性に優れ、かつ難燃性であって安全性と信頼性も兼ね備えたリチウム二次電池用電解液を調製することができる。

【化6】



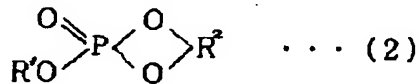
(式中、m及びnは、それぞれ独立して、1～4の整数を示す)

【0005】

【発明の実施の形態】本発明に係る電解液の溶媒は、リン酸エステル、環中に酸素原子を有するシクロアルカン類及び炭酸エステルから本質的に成っている。溶媒中に占める各成分の比率は、リン酸エステルが15～60容量%、シクロアルカン類が5～30容量%及び炭酸エステルが10～80容量%である。なお、各成分の体積は室温、すなわち25℃で測定するものとする。またエチレンカーボネートのように室温で固体のものは、融点まで加熱して熔融状態で測定する。

【0006】リン酸エステルとしては、トリメチルリン酸又は一般式(2)で示される環状リン酸エステルを用いるのが好ましい。所望ならばこれらはいくつかを併用することもできる。

【化7】



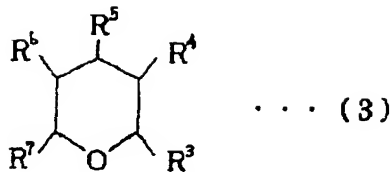
(式中、R¹は炭素数1～4のアルキル基を示し、R²は炭素数2～8のアルキレン基を示す。)一般式(2)で示される環状リン酸エステルとしては、下記のようなものが挙げられる。

【0007】リン酸エチレンメチル、リン酸エチレンエチル、リン酸エチレン-n-プロピル、リン酸エチレンイソプロピル、リン酸エチレン-n-ブチル、リン酸エチレン-sec-ブチル、リン酸エチレン-t-ブチル、リン酸トリメチレンメチル、リン酸トリメチレンエ

チル、リン酸トリメチレン-n-プロピル、リン酸トリメチレンイソプロピル、リン酸トリメチレン-n-ブチル、リン酸トリメチレン-sec-ブチル、リン酸トリメチレン-t-ブチル、リン酸メチルトリメチレンメチル、リン酸メチルトリメチレンエチル、リン酸メチルトリメチレン-n-ブチル、リン酸メチルトリメチレン-sec-ブチル、リン酸メチルトリメチレン-t-ブチル、リン酸テトラメチレンメチル、リン酸テトラメチレンエチル、リン酸テトラメチレン-n-プロピル、リン酸テトラメチレンイソプロピル、リン酸テトラメチレン-n-ブチル、リン酸テトラメチレン-sec-ブチル、リン酸テトラメチレン-t-ブチル、リン酸ペンタメチレンメチル、リン酸ペンタメチレンエチル、リン酸ペンタメチレン-n-プロピル、リン酸ペンタメチレンイソプロピル、リン酸ペンタメチレン-n-ブチル、リン酸ペンタメチレン-sec-ブチル、リン酸ペンタメチレン-t-ブチル、リン酸トリメチルエチレンメチル、リン酸トリメチルエチレンエチル、リン酸トリメチルエチレン-n-プロピル、リン酸トリメチルエチレンイソプロピル、リン酸トリメチルエチレン-n-ブチル、リン酸トリメチルエチレン-sec-ブチル、リン酸トリメチルエチレン-t-ブチル、リン酸ヘキサメチレンメチル、リン酸ヘキサメチレンエチル、リン酸ヘキサメチレン-n-プロピル、リン酸ヘキサメチレンイソプロピル、リン酸ヘキサメチレン-n-ブチル、リン酸ヘキサメチレン-sec-ブチル、リン酸ヘキサメチレン-t-ブチル、リン酸テトラメチルエチレンメチル、リン酸テトラメチルエチレンエチル、リン酸テトラメチルエチレン-n-プロピル、リン酸テトラメチルエチレンイソプロピル、リン酸テトラメチルエチレン-n-ブチル、リン酸テトラメチルエチレン-sec-ブチル、リン酸テトラメチルエチレン-t-ブチル、リン酸ヘプタメチレンメチル、リン酸ヘプタメチレンエチル、リン酸ヘプタメチレン-n-プロピル、リン酸ヘプタメチレンイソプロピル、リン酸ヘプタメチレン-n-ブチル、リン酸ヘプタメチレン-sec-ブチル、リン酸ヘプタメチレン-t-ブチル、リン酸オクタメチレンメチル、リン酸オクタメチレンエチル、リン酸オクタメチレン-n-プロピル、リン酸オクタメチレンイソプロピル、リン酸オクタメチレン-n-ブチル、リン酸オクタメチレン-sec-ブチル、リン酸オクタメチレン-t-ブチルなど。

【0008】環中に酸素原子を有するシクロアルカンとしては、一般式(3)で示されるテトラヒドロピラン類、一般式(4)で示される1,3-ジオキサン類、又は一般式(5)で示されるオキサビシクロヘプタン類のいずれかを用いるのが好ましい。これらも所望によりいくつかを併用してもよい。

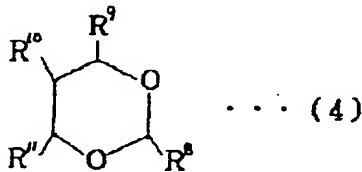
【化8】



(式中、 $R^3 \sim R^7$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基を示す)

【0009】

【化 9】



(式中、 $R^8 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基を示す)

【化 10】



(式中、 R^{12} は水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基を示す)

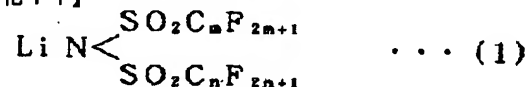
【0010】これらの環中に酸素原子を有するシクロアルカン類としては、テトラヒドロピラン、2-メチルテトラヒドロピラン、3-メチルテトラヒドロピラン、4-メチルテトラヒドロピラン、1, 3-ジオキサン、2-メチル-1, 3-ジオキサン、2-エチル-1, 3-ジオキサン、4-メチル-1, 3-ジオキサン、4-エチル-1, 3-ジオキサン、2, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサン、2, 4-ジエチル-1, 3-ジオキサン、7-オキサビシクロヘプタンなどが挙げられる。なかでもテトラヒドロピラン、1, 3-ジオキサン、7-オキサビシクロヘプタンなどのようにアルキル置換基の無いものが好ましい。炭酸エステルとしては、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジ-n-プロピル、炭酸ジイソプロピル、炭酸メチル-n-プロピル、炭酸メチル-イソプロピル、炭酸エチル-n-プロピル、炭酸エチル-イソプロピル及び炭酸-n-プロピル-イソプロピルなどが挙げられ、これらも所望によりいくつかを併用することができる。

【0011】本発明に係る電解液の溶媒は、本質的に上記したリン酸エステル、環中に酸素原子を有しているシクロアルカン類及び炭酸エステルより成るが、所望ならばこれに従来からリチウム二次電池用電解液の溶媒として提案されている有機溶媒を混合して用いることもでき

る。このような有機溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、γ-ブチロラクトンなどのカルボン酸エステル類、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、1, 2-ジプロポキシエタンなどの鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、2, 5-ジメチルテトラヒドロフランなどの環状エーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、亜硫酸ジメチル、亜硫酸ジエチル、亜硫酸エチレン、亜硫酸プロピレンなどの亜硫酸エステル類、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸エチレン、硫酸プロピレンなどの硫酸エステル類、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド類、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル類等が挙げられる。これらは溶媒全体の 30 容量%未満、好ましくは 10 容量%未満の量で用いるべきである。

【0012】本発明に係る電解液の電解質としては、一般式 (1) で示される有機酸リチウム塩を用いる

【化 11】



(式中、 m 及び n は、それぞれ独立して、1～4 の整数を示す) このような有機酸リチウム塩としては、下記ののようなものが挙げられる。 $\text{Li N} (\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{Li N} (\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Li N} (\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{Li N} (\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2$ 、 $\text{Li N} (\text{SO}_2\text{CF}_3) (\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{Li N} (\text{SO}_2\text{CF}_3) (\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{Li N} (\text{SO}_2\text{CF}_3) (\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{Li N} (\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5) (\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{Li N} (\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5) (\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{Li N} (\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7) (\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$

【0013】これらの有機酸リチウム塩は、上記した溶媒中に電解液中の濃度として通常 0.5～1.5 モル/リットルとなるように用いる。リチウム二次電池用の電解液として知られている LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 などの無機酸リチウム塩を有機溶媒に溶解してなる電解液は、負極活物質としてのリチウム金属と組合せて電池を構成すると、これらの電解質が負極のリチウム金属と反応してリチウムのサイクル効率が低下するが、本発明に係る電解液はリチウム金属と反応しないのでリチウムのサイクル効率を高く維持することができる。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。なお、電解液の性能及

び電池性能は以下の方法で評価した。

電解液の自己消火性評価：幅15mm、長さ300mm、厚さ0.19mmの短冊状のガラス繊維濾紙を電解液の入ったビーカーに10分間以上浸して電解液をガラス繊維濾紙に十分に含浸させた。次に、ガラス繊維濾紙に付着した過剰の電解液をビーカーの縁で除いた後、ガラス繊維濾紙の一端をクリップで挟み垂直に吊るした。この下端よりライターの小ガス炎で約3秒間加熱し、火源を取り除いた状態での自己消火性の有無及び消火するまでの時間を測定した。

【0015】リチウムサイクル効率の測定：作用極に厚

$$\text{リチウムサイクル効率 (\%)} = 100 \times (1 - 1/\text{FOM})$$

(充放電を繰り返した場合の充電容量の総和)

$$\text{FOM} = \frac{\text{（充填したリチウムの容量）} - \text{（残った電気化学的に活性なリチウムの容量）}}{\text{（残った電気化学的に活性なリチウムの容量）}}$$

(充填したリチウムの容量) - (残った電気化学的に活性なリチウムの容量)

【0016】充放電容量の測定：直径20mm、厚さ1.6mmのコイン型電池を製作し、4.3V～3.5Vまでの電圧範囲で0.6mA/cm²の電流密度で充放電を行ない、初期10サイクルの平均値を求めた。電池は正極端子を兼ねたステンレスケース内に、正極と負極とを電解液を含浸した多孔性ポリプロピレンフィルムのセパレーターを介して収容し、ポリプロピレン製ガスケットを介して負極端子を兼ねるステンレス製封口板で密封して製作した。正極としては、正極活物質としてのリチウムマンガン複合酸化物(LiMn₂O₄)に、導電剤としてのアセチレンブラックと結着剤としてのフッ素樹脂とを、重量比で90:5:5で混合し、これをN-メチルピロリドンに分散させてスラリーとしたものを、正極集電体としてのアルミニウム箔に塗布・乾燥したのち、直径12.5mmの円板状に切断したものをを用いた。負極としては直径12.5mm、厚さ1.0mmのリチウム金属板を用いた。

【0017】実施例1～11及び比較例1～5

第1表に示す混合溶媒に第1表に示す電解質を溶解し、濃度が1モル/リットル電解液を調製した。この電

解液を用いて上記によりリチウムサイクル効率及び充放電容量を測定した。結果を第1表に示す。また、実施例1及び2の電解液を用いて作成したコイン型セルのサイクル特性を図1及び図2に示す。なお、表中の略号は下記を示す。

【0018】

LiBETI : LiN(SO₂C₂F₅)₂

LiTFSI : LiN(SO₂CF₃)₂

LiNCI C₄ : LiN(SO₂CF₃)(SO₂C₄F₉)

TMP : リン酸トリメチル

THP : テトラヒドロピラン

EC : エチレンカーボネート

DOX : 1,3-ジオキサン

OBCH : 7-オキサビシクロヘプタン

MEP : リン酸エチレンメチル

DEC : 炭酸ジエチル

PC : 炭酸プロピレン

【0019】

【表1】

第1表

		溶質	溶媒	溶媒の体積比
実施例	1	LIBETI	TMP+THP+EC	30:20:50
	2	LIBETI	TMP+DOX+EC	30:20:50
	3	LIBETI	TMP+OBCH+EC	30:20:50
	4	LIBETI	MEP+DOX+EC	30:20:50
	5	LIBETI	MEP+DOX+EC	40:20:40
	6	LIBETI	MEP+DOX+EC	50:20:30
	7	LIBETI	TMP+DOX+EC	20:20:60
	8	LIBETI	TMP+DOX+EC	40:20:40
	9	LITFSI	TMP+DOX+EC	50:25:25
	10	LINC, C.	TMP+DOX+EC	30:20:50
	11	LINC, C.	MEP+DOX+EC	30:20:50
比較例	1	LIPF.	DEC+EC	50:50
	2	LIPF.	TMP+PC+EC	30:20:50
	3	LIPF.	MEP+DEC+EC	30:20:50
	4	LIBF.	TMP+PC+EC	30:20:50
	5	LITFSI	TMP+PC+EC	50:25:25

【0020】

【表2】

第1表 (つづき)

		自己消火性	リチウムサイクル効率(%)	充放電容量 (Ah/kg)
実 施 例	1	1秒以内	96	116
	2	1秒以内	96	122
	3	1秒以内	96	120
	4	5秒以内	97	120
	5	1秒以内	95	118
	6	1秒以内	94	115
	7	5秒以内	95	122
	8	1秒以内	95	115
	9	5秒以内	95	110
	10	1秒以内	96	122
	11	5秒以内	95	122
比 較 例	1	なし	87	125
	2	1秒以内	86	120
	3	5秒以内	86	120
	4	1秒以内	89	120
	5	1秒以内	93	0

【0021】

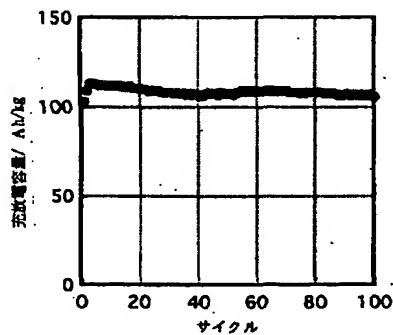
【発明の効果】本発明のリチウム二次電池用電解液は、自己消火性を有し、高いリチウム充放電効率、良好な充放電サイクル特性が得られるとともに、毒性がなく安全性、信頼性も高いなど、優れた特有の効果奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例1で調製した電解液を用いて製作したコイン型電池のサイクル特性を示す図である。

【図2】図2は実施例2で調製した電解液を用いて製作したコイン型電池のサイクル特性を示す図である。

【図1】



【図2】

